Solutions à partir de la page 4.. essayez d'abord !

# Exercices

## Q.C.M.

*Donnée numérique utile pour les exercices :*
– Constante d'Avogadro :

$$N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}.$$

### Ex. 1

L'or cristallise dans le système c.f.c.
Sa masse volumique est égale à $19{,}282\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ et sa masse molaire est égale à $196{,}97\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Le rayon atomique de l'or vaut :

**a)** 164 pm ; **b)** 154 pm ;
**c)** 144 pm ; **d)** 134 pm.

### Ex. 2

Le zinc cristallise dans le système h.c. de paramètres de maille : $a = 266{,}5$ pm et $c = 494{,}7$ pm. La masse molaire du zinc est égale à $65{,}38\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
La masse volumique du zinc est alors égale à :

**a)** $7\ 148\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ; **b)** $7\ 138\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;
**c)** $7\ 128\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ; **d)** $7\ 118\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

## Niveau 1

### Ex. 3 Rayon des sites interstitiels

Déterminer, dans un empilement compact c.f.c. d'atomes de même nature et de rayon R, le rayon maximal de l'atome pouvant occuper un site tétraédrique, un site octaédrique.

### Ex. 4 L'empilement h.c.

En prenant comme modèle de maille celle représentée sur la figure 6 du cours, retrouver géométriquement les coordonnées du point H.

### Ex. 5 L'empilement c.f.c.

Quels sont les atomes dont la position doit être connue pour pouvoir reproduire la structure ?

### Ex. 6 L'empilement c.c.

**a)** Que vaut le côté du cube $a$ par rapport au rayon ?

**b)** Application au lanthane La pour lequel le rayon atomique est voisin de 184 pm.

### Ex. 7 Étude cristallographique du nickel

Le nickel solide, variété $Ni_\alpha$, est décrit par un réseau cubique à faces centrées.

**a)** Représenter sur un cube en perspective la maille conventionnelle en figurant les atomes par des points. On ne figurera que les atomes vus par l'observateur.

**b)** Qu'appelle-t-on coordinence d'un atome ? Donner sa valeur dans le cas du $Ni_\alpha$.

**c)** Représenter une face du cube élémentaire en assimilant les atomes de nickel à des sphères de rayon $r$. On indiquera clairement les contacts entre atomes.

**d)** Quelle relation existe-t-il entre le rayon atomique $r$ et le paramètre $a$ de la maille conventionnelle (côté du cube) ?

**e)** Quel est le nombre d'atomes par maille ?

**f)** Quelles sont les valeurs du rayon atomique $r$ et de la masse volumique si l'arête de la maille $a$ vaut 351 pm ?
*Donnée :* $M(Ni) = 58{,}69\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

### Ex. 8 Étude du titane Ti

Le titane existe sous deux formes cristallisées : $Ti_\alpha$ et $Ti_\beta$. $Ti_\alpha$ correspond au mode d'empilement h.c.

**a)** Connaissant la valeur du paramètre $a$ (295 pm), calculer la valeur du paramètre $c$.
Calculer le rayon de l'atome de titane pour $Ti_\alpha$.

**b)** $Ti_\beta$ correspond au mode d'empilement c.c. (paramètre de la maille : 332 pm). On assimile les atomes à des sphères ; la compacité représente le rapport entre le volume des sphères et le volume total occupé.
Déterminer la compacité du mode d'empilement cubique centré. Calculer le rayon de l'atome de titane pour $Ti_\beta$, ainsi que la masse volumique (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).
*Données :* $M(Ti) = 47{,}88\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
$\rho(Ti_\alpha) = 4\ 503\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

### Ex. 9 Étude du zirconium

À l'état solide, le zirconium existe sous deux variétés allotropiques : $Zr_\alpha$ hexagonal compact à température inférieure à 863 °C, $Zr_\beta$ cubique centré de 863 °C jusqu'à la température de fusion 1 840 °C.

**a)** Dessiner dans les deux cas une maille conventionnelle du réseau cristallin. Quels sont les paramètres géométriques qui caractérisent cette dernière ?

**b)** Calculer dans les deux cas le nombre d'atomes par maille, la coordinence et la compacité.

**c)** À la température ambiante, les données cristallographiques fournissent pour valeurs des arêtes de la maille de $Zr_\alpha$ : $a = 0{,}323$ nm et $c = 0{,}515$ nm.

Ce système est-il rigoureusement compact ? Proposer une valeur raisonnable du rayon R de l'atome métallique dans un environnement à douze voisins.

**d)** La masse atomique du zirconium est $91{,}22 \times 10^{-3}$ kg · mol$^{-1}$. En déduire la masse volumique de la variété $Zr_\alpha$ à la température ordinaire.

### Ex. 10 Variétés allotropiques du fer

Sous une pression de 1 bar, le fer existe sous différentes formes cristallographiques qui dépendent de la température.

$$\text{Fer}_\alpha(\text{c.c.}) = \text{Fer}_\gamma(\text{c.f.c.}) \text{ à } 910\ °\text{C}.$$

**1. Étude du fer α**

Le cristal parfait de fer α est décrit par un réseau cubique (c.c.).

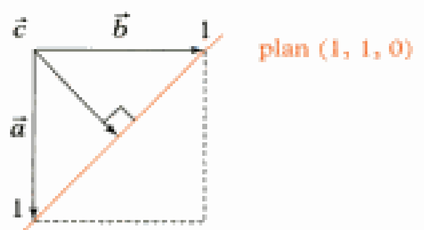
**a)** Quelle est la coordinence des atomes de fer ?

**b)** Représenter les atomes de fer contenus dans le plan $(1, 1, 0)$.
On indiquera clairement les contacts entre les atomes de ce plan.

**c)** Quelle est la relation liant $r(\text{Fe}_\alpha)$ et le paramètre $a$ de la maille conventionnelle ?

**d)** Calculer la masse volumique $\rho_\alpha$ du fer α à 910 °C.

*Données :* $r(\text{Fe}_\alpha) = 126$ pm à 910 °C ;
$M(\text{Fe}) = 55{,}85$ g · mol$^{-1}$.
Plan $(1, 1, 0)$, plan perpendiculaire au vecteur $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ avec $\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\| = \|\vec{c}\|$.




**2. Étude du fer γ**

Le cristal parfait de fer γ est décrit par un réseau cubique à faces centrées (c.f.c.).

**a)** Quelle est la coordinence des atomes de fer ?

**b)** Représenter les atomes de fer contenus dans le plan $(1, 0, 0)$, plan perpendiculaire au vecteur $(a' = 1, b' = 0, c' = 0)$ avec $\|\vec{a}'\| = \|\vec{b}'\| = \|\vec{c}'\|$.
On indiquera clairement les contacts entre les atomes de ce plan.

**c)** Quelle est la relation liant $r(\text{Fe}_\gamma)$ et le paramètre $a'$ de la maille conventionnelle ?

**d)** Calculer la masse volumique $\rho_\gamma$ du fer γ à $T > 910$ °C.

**e)** Peut-on considérer le rayon métallique du fer comme constant ?
Proposer une explication.

*Donnée :* $a(\text{Fe}_\gamma) = 365$ pm.

# Niveau 2

### Ex. 11 Insertion d'hydrogène dans le zirconium

Par action directe de l'hydrogène, le zirconium engendre un hydrure où le métal occupe les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées.

**a)** Préciser, puis situer sur un schéma, les deux types d'interstices de ce réseau susceptibles d'accueillir l'hydrogène.

**b)** Calculer en fonction du rayon métallique R, les rayons de ces deux types d'interstice.

**c)** Le rayon attribué à l'atome d'hydrogène étant égal à 0,037 nm, déterminer le type d'interstice compatible avec les exigences d'encombrement.
*Donnée :* R = 160 pm.

**d)** En fait, les atomes d'hydrogène se logent dans tous les interstices de l'autre type. Dessiner la maille de cet hydrure et donner sa formule brute.

**e)** Proposer une application possible de ces hydrures pour répondre aux besoins énergétiques.

### Ex. 12 Solution solide Ag-Au

L'argent métallique cristallise dans le réseau c.f.c. On peut envisager la formation de solutions solides d'insertion ou de substitution.

**a)** Déterminer la valeur maximale des rayons des atomes pouvant occuper les sites octaédriques et tétraédriques admissibles dans cette structure, sans déformation.
On considère l'alliage argent-or de fraction massique $w_{\text{Au}} = 0{,}1$ :

$$w_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{Au}}}{m_{\text{Au}} + m_{\text{Ag}}}.$$

**b)** S'agit-il d'une solution solide d'insertion ou de substitution ? Justifier la réponse.

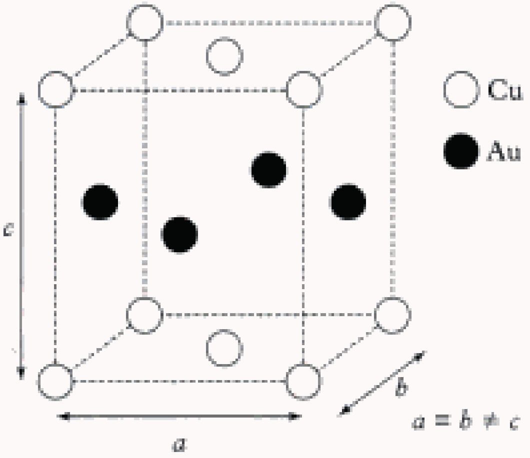
**c)** Quelle est la valeur de la fraction molaire $x_{\text{Au}}$ ?

**d)** Calculer la masse volumique de cet alliage en n'admettant aucune déformation de la structure métallique de l'argent.

*Données :* $r_{\text{Ag}} = 144$ pm ; $r_{\text{Au}} = 147$ pm ;
$M(\text{Ag}) = 107{,}87$ g · mol$^{-1}$ ;
$M(\text{Au}) = 196{,}97$ g · mol$^{-1}$.

### Ex. 13 Étude d'un alliage cuivre-or

La maille cubique à faces centrées est représentée ci-après :




La tangence des atomes a lieu suivant les diagonales des faces du cube.

**a)** Quelles sont les valeurs de *a*, *b*, *c* en fonction de $r_{Cu}$ et $r_{Au}$ ?

**b)** Quels sont les nombres d'atomes de cuivre et d'or dans la maille ?

**c)** Quelle est la fraction massique de l'or dans cet alliage ? On exprimera cette fraction en carats.
Un carat est la quantité d'or contenue dans un alliage, exprimée en vingt-quatrièmes de la masse totale.

**d)** Quelle est la masse volumique de cet alliage ?

*Données :* $r_{Cu} = 128$ pm ; $r_{Au} = 147$ pm ;

$M(Cu) = 63{,}55\ g \cdot mol^{-1}$ ;

$M(Au) = 196{,}97\ g \cdot mol^{-1}$.

## Ex. 14 Alliage fer-titane

On peut envisager de stocker le dihydrogène sous différentes formes : à l'état gazeux sous pression, à l'état liquide à basse température, à l'état condensé sous forme d'hydrure ionique.
On se propose ici d'étudier l'une de ces méthodes : l'absorption du dihydrogène par le composé intermétallique FeTi.
Cet alliage FeTi a une structure cubique simple : la maille élémentaire est cubique et comporte un atome de fer à chaque sommet du cube et un atome de titane au centre du cube.

**a)** Représenter cette maille élémentaire.

Dans les composés intermétalliques FeTi, seuls les sites octaédriques formés par deux atomes de fer et quatre atomes de titane peuvent être occupés par des atomes d'hydrogène.

**b)** Représenter, à l'aide d'une maille cubique simple d'atomes de titane, les positions des atomes de fer et des sites octaédriques susceptibles d'accueillir des atomes d'hydrogène.

**c)** En déduire la formule stœchiométrique de l'hydrure contenant le maximum théorique d'hydrogène.

**d)** En réalité, l'absorption maximale d'hydrogène correspond à l'hydrure de formule $FeTiH_{1,9}$.
En admettant que la maille reste encore cubique, calculer la capacité volumique d'absorption d'hydrogène par l'hydrure FeTi.
On exprimera cette capacité en kg d'hydrogène par $m^3$ d'hydrure.

*Données numériques :*
masses atomiques en $g \cdot mol^{-1}$ :

H = 1,008 ; Fe = 55,84 ; Ti = 47,90 ;

arête de la maille cubique de cet hydrure :

$$a = 2{,}98 \times 10^{-10}\ m.$$

# *Indications*

**Ex. 3**

Positionner sur des schémas clairs les sites O et T, puis par des conditions de tangence, déterminer $r_T$ et $r_O$.

**Ex. 4**

Dans le système de vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, quelles sont les coordonnées du centre de gravité d'un triangle de base ?

**Ex. 11**

Prendre les résultats de l'exercice 1.

**Ex. 12**

**c)** Passer de la fraction massique :

$w_{Au} = \dfrac{m_{Au}}{m_{Au} + m_{Ag}}$ à la fraction molaire :

$x_{Au} = \dfrac{n_{Au}}{n_{Au} + n_{Ag}}$.

On dispose des relations :

$$m_{Au} = n_{Au} M_{Au}$$

et

$$m_{Ag} = n_{Ag} M_{Ag},$$

sans oublier le nombre d'atomes dans la maille.

# Solutions des exercices

## Q.C.M.

### Exercice 1

Par définition, la masse volumique est égale au rapport de la masse des atomes contenus dans la maille au volume de la maille : $\rho = \frac{m}{V}$. Attention aux unités : $\rho$ est en $kg \cdot m^{-3}$ et la masse molaire M est en $g \cdot mol^{-1}$.

Système c.f.c., 4 atomes par maille, $\rho = 4 \times \frac{M_{Au}}{N_A} \times \frac{1}{a^3}$.

Les atomes d'or sont tangents suivant la diagonale d'une face de longueur $a\sqrt{2}$. Il y a 3 nœuds sur cette diagonale dont 2 partagés avec d'autres mailles.
D'où $a\sqrt{2} = 4r_{Au} \Rightarrow 2\sqrt{2}a^3 = 64r_{Au}^3$.

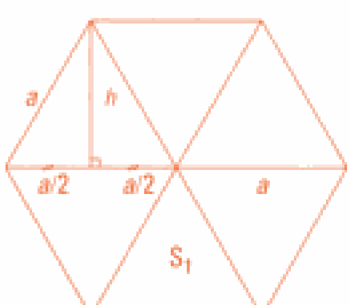
$$r_{Au} = \left(\frac{4M_{Au} \cdot \sqrt{2}}{N_A \cdot 32 \cdot \rho}\right)^{1/3} = \left(\frac{4 \times 196{,}97 \cdot 10^{-3} \times \sqrt{2}}{6{,}02 \cdot 10^{23} \times 32 \times 19\ 282}\right)^{1/3}.$$

**Bonne réponse : c)** $r_{Au} = 144$ pm.

### Exercice 2

Il faut d'abord calculer le volume du prisme droit à base hexagonale. Il est égal au produit de la surface de base par la hauteur $c$ : $V = S \times c$.

Calcul de la surface de la base hexagonale :




$S = 6 \times S_1 = 6 \times a \times \frac{h}{2}$ avec $h = a\frac{\sqrt{3}}{2}$

$$S = 6 \times a \times a\frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{1}{2} = 3a^2\frac{\sqrt{3}}{2} \quad \text{d'où} \quad V = \frac{3}{2}a^2c\sqrt{3}.$$

Il y a 6 atomes par maille h.c., d'où :

$$\rho = 6 \times \frac{M_{Zn}}{N_A} \times \frac{2}{3a^2c\sqrt{3}} = \frac{6 \times 65{,}38 \cdot 10^{-3}}{6{,}02 \cdot 10^{23}} \times \frac{2}{3\sqrt{3} \times (266{,}5)^2 \times 494{,}7 \cdot 10^{-36}}.$$

**Bonne réponse : b)** $r_{Zn} = 7\ 138\ kg \cdot m^{-3}$.

# Exercices de niveau 1

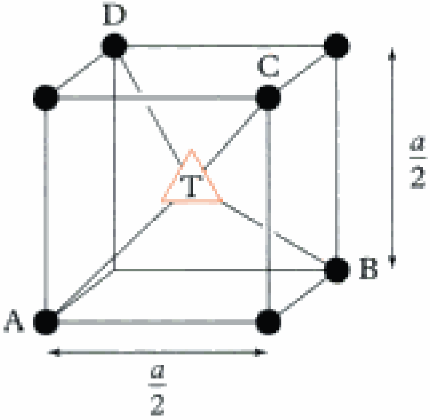
## Exercice 3

**a) Site tétraédrique T**

Le tétraèdre régulier ABCD est tel que :

$AC = 2R = \frac{a}{2}\sqrt{2}$ : les atomes A, B, C, D sont en contact.

Le site T est au centre du cube.




Dans un cube de côté $d$, les diagonales du cube ont une longueur égale à $d\sqrt{3}$ et les diagonales des faces du cube ont une longueur égale à $d\sqrt{2}$.

Selon la diagonale principale du petit cube :

$\frac{a}{2}\frac{\sqrt{3}}{2} = R + r_T$ ;

de plus $\frac{a}{2}\frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{2R}{\sqrt{2}}\frac{\sqrt{3}}{2} = R\sqrt{\frac{3}{2}}$.

D'où : $\boldsymbol{r_T = R\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)}$.

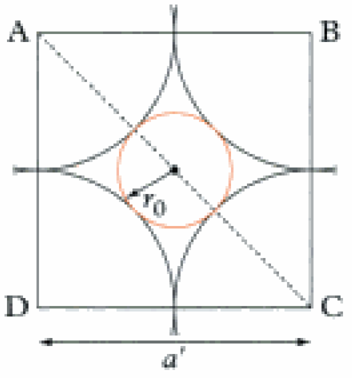
**b) Site octaédrique O**

Les quatre atomes ABCD forment un carré de côté $a' = 2R$.
Sur la diagonale du carré de longueur $a'\sqrt{2}$, on trouve le site octaédrique et deux rayons atomiques :

$a'\sqrt{2} = 2r_O + 2R$ ;

de plus $a'\sqrt{2} = 2R\sqrt{2}$.

D'où : $\boldsymbol{r_O = R(\sqrt{2} - 1)}$.




## Exercice 4

Le point G est la projection sur le plan A de la boule H contenue dans le plan B.
G est le centre de gravité du triangle équilatéral ABC :

$$CG = \frac{2}{3}\,CI.$$

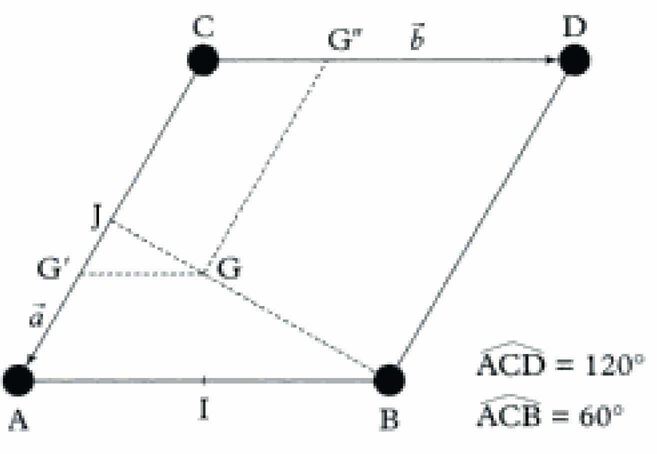
Les triangles CGG′ et CIA sont semblables :

$\frac{CG}{CI} = \frac{CG'}{CA} = \frac{2}{3}$ donc $CG' = \frac{2}{3}\,CA$,

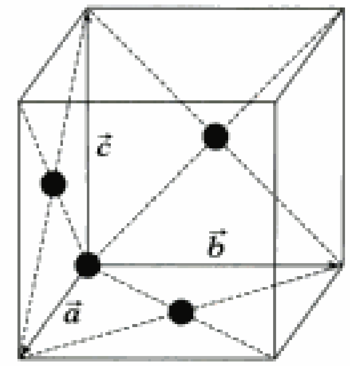
(GG″) est parallèle à (BD) et $JG = \frac{1}{3}\,JB$

donc : $CG'' = \frac{1}{3}\,CD$.

D'où : $\overline{\mathbf{CG}} = \frac{2}{3}\,\vec{\boldsymbol{a}} + \frac{1}{3}\,\vec{\boldsymbol{b}}$.



## Exercice 5




Il faut connaître un sommet et les trois vecteurs de base $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$. Mais ce n'est pas suffisant car cela ne permet de retrouver que les atomes du plan de base.
Pour retrouver tous les centres de faces, il faut aussi se donner les centres des trois faces qui aboutissent au sommet choisi.
À l'aide de ces quatre atomes et des 3 vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, **on peut retrouver toute la structure**.

## Exercice 6

**a)** Dans un empilement cubique centré, les atomes sont en contact suivant la diagonale principale du cube.

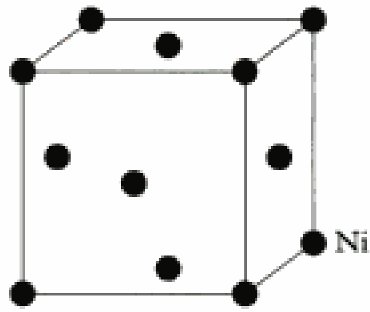
$4R = a\sqrt{3}$ soit $a = \frac{4}{\sqrt{3}} R \approx \mathbf{2{,}31R}$.

Conséquence : les atomes ne se touchent pas suivant l'arête du cube.

**b)** *Application numérique :* $a_{La} \approx 2{,}31 \times 184 \approx 425$ pm .

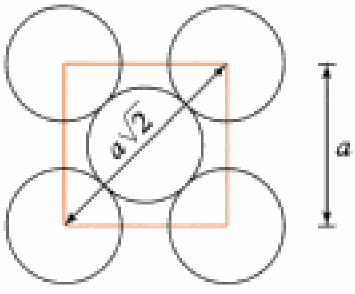
## Exercice 7

**a)** Schéma de la maille conventionnelle.
Seuls sont représentés les atomes vus par l'observateur.




**b)** La coordinence d'un atome dans une structure cristalline correspond au nombre de ses voisins les plus proches.
Dans un empilement c.f.c., la coordinence est de 12.
Il s'agit de la coordinence maximale entre atomes de même nature.

**c)** Schéma d'une face du cube élémentaire.
On remarque que les atomes sont **tangents suivant la diagonale** d'une face et non suivant l'arête.




**d)** La diagonale d'une face a comme longueur $a\sqrt{2}$, elle contient quatre rayons atomiques, d'où :

$$4r = a\sqrt{2} \quad \text{d'où} \quad \boldsymbol{r = \frac{a\sqrt{2}}{4}}.$$

**e)** Huit atomes aux sommets, chacun étant commun à huit cubes, donc comptant pour $\frac{1}{8}$, soit

$8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome en propre.

Six atomes au centre des faces, chacun étant commun à deux cubes, donc comptant pour $\frac{1}{2}$, soit

$6 \times \frac{1}{2} = 3$ atomes en propre.